

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—36692 ✓

⑤ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
B 41 J 3/04
// D 21 H 1/34

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6906—2H
7231—2C
7107—4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ インクジェット記録用シート

⑮ 特 願 昭55—112083

⑯ 出 願 昭55(1980)8月14日

⑰ 発 明 者 杉山正敏
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 中西一郎
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 小川明

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 前川征一

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

㉒ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録用シート
2. 特許請求の範囲

水性染料を含有する水性インクを噴射して記録像を形成するインクジェット記録用シートであつて、該シートが塩基性ラテックスポリマーを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、インクジェット記録用シート、特に水性インクにより記録シート上に形成されたインクジェット記録が高度に耐水化されるインクジェット記録用シートに関するものである。

インクジェット記録は騒音がなく、高速記録が可能であり、記録紙も普通紙が使用できるために、端末プリンターなどに採用され近年急速に普及している。また多数個のインクノズルを使用することにより、多色記録を行うことも容易であり、各種のインクジェット記録方式による多色インクジェット記録が検討されている。

インクジェット記録に使用されるインクジェット記録シートは、上質紙、連続伝票用紙、アート紙、コート紙、サイズ剤を添加せずに低密度に抄いた紙、特開昭52—53012号、特開昭52—74340号、特開昭53—49113号に記載されているようなインク吸収性が比較的良く、且つインクの広がり少ないインクジェット記録用紙、布、表面をインク吸収性にしたプラスチックフィルム、木板、金属板などである。

これらのインクジェット記録シートに対しては、一般に水性インクによりインクジェット記録が行われる。インクジェット記録用の水性インクは、特開昭49—89534号、特開昭49—97620号、特開昭50—143602号、特開昭50—102407号、特開昭51—129310号、特開昭51—137506号、特開昭51—137505号、特開昭51—115106号、特開昭51—139408号、特開昭52—12008号、特開昭52—12009号、特開昭52—12010号、特開昭52—74406号、

特公昭52-14643号、特公昭52-14644号、特開昭53-77706号、特開昭53-119107号、特開昭53-119108号、特公昭53-20882号などに記載されているように、水溶性染料、湿潤剤、染料可溶化剤、防黴剤、水、水混和性有機溶剤などよりなるものである。ここで水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料が使用されている。

以上、述べたような従来公知のインクジェット記録シートに従来公知の水性インクにより記録されたインクジェット記録は、水がかかると染料による記録がにじんだり、消失してしまい、耐水性が殆んどない。また、高湿状態で長期間保存されると、インクジェット記録がにじんでしまうこともある。

インクジェット記録紙に染料染色成分が含まれていて、単色インクジェット記録のように噴射インク量が少ない場合には、耐水性の良い染料を選べば実用的に問題のない耐水性が得られる場合もある。しかし、多色インクジェット記録の場合は、

出防止が不可能であり、インクジェット記録シートの耐水化はできなかつた。

更に多色インクジェット記録の場合には、2個以上のノズルからインクが噴射され、紙面上の1点に2個以上のドットが重なる場合がしばしばあり、同一箇所にも4色のインクドットが重なることすらある。紙層内部へインク滴が迅速に吸収されないと、次に紙上の同一点に噴射されたインク滴と重なつてインクが流れ出したり、飛散して白地部分を汚したりする。また、記録後の取扱いにより、紙面がこすられ、汚れたりすることもある。したがつて、多色記録には、特にインク吸収性の良い記録紙が要求される。

しかし、インク吸収性の良い記録紙は、一般にインクドットの横への広がりのみならず厚さ方向への浸透も大きい。例えば、サイズ剤を添加せず、なるべくかさ高に抄いた紙は、非常にインク吸収が良く、多色インクジェット記録にも充分耐えるインク吸収性を有するが、インクドットの横方向の広がりが大きく、解像力不良となり、またイン

噴射されるインクが多量であり、インクジェット記録紙に染料染色成分が含まれていても充分な耐水性を得ることはできない。インクジェット記録紙が屋外掲示されるような場合は特に堅牢な耐水性が必要であり、従来のインクジェット記録紙とインクの組合せによる多色インクジェット記録は全く実用に耐えないものであつた。

従来、ジシアンジミド縮合物、ポリアミン、ポリエチレンイミン、などの染料媒染剤が市販品として広く知られているが、これらの媒染剤をインクジェット記録シートに含有させると、インクジェット記録画像の耐水性はかなり向上する。

しかし、媒染剤の媒染力が強力でなく、媒染剤自体の水溶性も大きいため、高度の耐水性は得られない。水性インクにより記録したインクジェット記録画像は、特に中間調の多色インクジェット記録画像は、わずかでも染料の溶出があると、水がかかつた場合に画像がにじみ、画像品質が極端に低下する。

従来知られている媒染剤では、完全な染料の溶

出が紙の厚さ方向に深く浸透してしまい、紙の空隙による光の散乱もあつて濃度が低く白っぽい色になり、鮮明な画像が得られない。また、このようにインク吸収性の良い紙に、シアン、マゼンタ、イエロー、黒の4色記録を行つた場合、先に噴射したインクが紙層深く浸透し、色が上から見にくくなり、色再現性が不良となる。

このように多色インクジェット記録で濃度、解像力、色再現性の良好な画像を得るには、使用する記録紙にインク中の着色成分の横方向の広がりが少ないこと、インク中の着色成分の厚さ方向への浸透が少なく、着色成分がなるべく紙層表面に存在すること、インク吸収性が良いことという相反する性質が要求されるのである。

かかる問題を解決するべく、従来からいくつかの提案がなされている。例えば、特開昭52-53012号には、低サイズ度の原紙に塗料を塗工し塗料を紙層内部へ浸透させてなるインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂微粉

末を内添した紙に水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。更に特開昭57-74340号には、特定の透気度とインク吸収時間を有するインクジェット記録用紙が開示されている。

しかしながら、これらのインクジェット記録用紙にみられる技術思想は、いずれも、インク吸収性を犠牲にして、解像力、濃度等を改善しようとする方向であり、解像力、濃度は結果的にある程度改良されるものの、インク吸収性が低下してしまい、多色インクジェット記録用紙としては不満足なものである。それ故、多色インクジェット記録を実施する場合、先に述べた如き特性をかねそなえた記録用シートが要望されていた。

本発明の第一の目的は、高度の耐水性を有するインクジェット記録用シートを提供することである。

本発明の第二の目的は、インクジェット記録時においてインクの流れ出しやにじみのないインクジェット記録用シートを提供することである。

特に多色インクジェット記録にはインクの流れ出しを防止するためインク吸収性の良い記録シートを使用することが不可欠であるが、前述したようにインク吸収性の良いシートは必然的に濃度、解像力、色再現性の低下をもたらす。しかし、本発明により塩基性ポリマーラテックスをインク吸収性の良い記録シートに含有させたインクジェット記録シートにインクジェット記録を行なうと、インクの流れ出しが起らず、しかも濃度、解像力、色再現性も優れた極めて鮮明なインクジェット記録画像が得られる。これは、水性インク中の染料が記録シート中の塩基性ポリマーラテックスに選択的に吸着され、記録シートの横方向、厚味方向に拡散しないためである。水性インク中の水、水混和性有機溶剤、湿潤剤などは記録シートの横方向、厚味方向に拡散するためインクの流れ出しは発生しない。

本発明において用いられる塩基性ラテックスポリマーは、次の一般式〔Ⅰ〕で表わされる単位を有するものである。

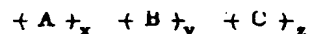
本発明の第三の目的は、画像濃度が高く、解像力及び色再現性の良好な高画質のインクジェット記録を与えるインクジェット記録用シートを提供することである。

本発明者等は鋭意研究した結果、本発明の目的はインクジェット記録用シートに塩基性ラテックスポリマーを少なくとも1種含有せしめることにより達せられることを見出した。

本発明により塩基性ポリマーラテックスを含有せしめたインクジェット記録シートにアニオン性の解離基を有する直接染料または酸性染料を含有する水性インクでインクジェット記録を行なうと、水性インク中の染料とインクジェット記録シート中の塩基性ポリマーラテックスがイオン結合し、染料が不溶化して染料の溶出が完全に防止される。

塩基性ポリマーラテックスは水不溶性であり、染料の媒染力も強力なため、インクジェット記録画像の耐水性は完全となり、インクジェット記録画像に水がかかつたり、画像を長時間水浸したりしても画像の変化は全く認められない。

一般式〔Ⅰ〕



式中

(A)は第3級アミノ基又は第4級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

(B)は少なくとも2個のエチレン性不飽和基を含有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

(C)は(A)、(B)以外の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

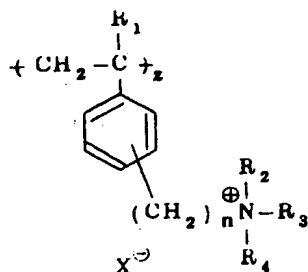
xは10ないし99モル%であり、yは0ないし10モル%であり、及びzは0ないし90モル%である。

本発明に用いられる塩基性ラテックスポリマーの好ましいものについて以下に述べる。

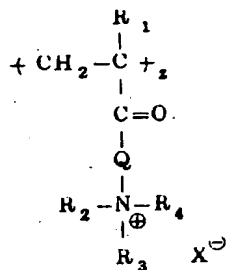
一般式〔Ⅰ〕において(A)のモノマー単位は下記一般式〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で表わされ

るものが好ましい。

一般式(Ⅱ)



一般式(Ⅲ)

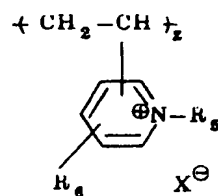


例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基など)、アルコキシアルキル基(例えばメトキシメチル基、2-メトキシエチル基など)、シアノアルキル基(例えば2-シアノエチル基など)、ハロゲン化アルキル基(例えば2-クロロエチル基など)、アリル基、2-ブテニル基、プロパギル基などがある。

アルキル基としては例えばベンジル基、フェニル基、ジフェニルメチル基など；置換アラルキル基としては例えばアルキルアラルキル基(例えば4-メチルベンジル基、2,3-ジメチルベンジル基など)、アルコシアラルキル基(例えば4-メトキシベンジル基など)、シアノアラルキル基(例えば4-シアノベンジル基など)、ハロゲン化アラルキル基(例えば4-クロルベンジル基など)、などがある。

R_2 、 R_3 、 R_4 が相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成する例としては、 R_2 、 R_3 により環状構造(例えばピロリジン、ピペリジン、

一般式(N)



一般式(Ⅱ)において

R_1 は水素原子または1~6個の炭素原子を有する低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基、 n -ヘキシル基など)を表わす。

R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ同一または異種の1~6個の炭素原子を有するアルキル基、もしくは7~10個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、 R_2 、 R_3 、 R_4 は相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成してもよい。

このアルキル基およびアラルキル基には置換アルキル基および置換アラルキル基が包含される。アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ヘキシル基など；置換アルキル基としては例えばヒドロキシアルキル基(例

モルホリンなど)が形成される場合(R_4 は上記に示されたものと同一のものを表わす。)、及び R_2 、 R_3 、 R_4 により環状構造(例えばイミダゾール、2-メチルイミダゾール、トリアゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、キヌクリジンなど)が形成される場合が包含される。


X^- は陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、など)アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン)、アルキルあるいはアリアルスルホン酸イオン(例えばメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンなど)、酢酸イオン、硫酸イオンなどである。

n は0から2までの整数を表わす。

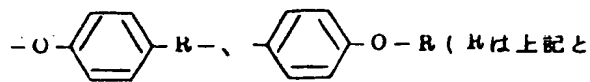
一般式(Ⅲ)において

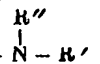
R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は一般式(Ⅱ)における R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 と同じである。

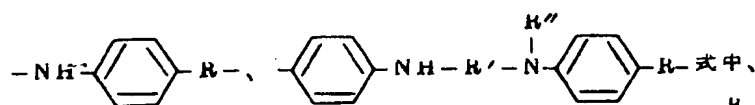
Q は1~20個の炭素原子を有する二価の基であり、その例はアルキレン(例えばメチレン、エ

チレンなど)、アリーレン(例えば -R、

但しRは1~6個の炭素数を有するアルキレン又は単なる結合)、-O-R'-(但しR'は炭素数1~6個のアルキレン、例えば-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-)、



同じ)、-NH-R'--R'-(R'は上記と同じ、R''は1~6個の炭素原子を有するアルキル基または7~12個の炭素原子を有するアラルキル基を表わす)、



(但しR、R'、R''は上記と同じ)などである。

一般式〔N〕において

R₅は1~12個の炭素原子を有するアルキル基または7~12個の炭素原子を有するアラルキ

ル基例えばフェニレン、フェニレンオキシカルボニル等を介してビニル基と結合している。

(B)で表わされるモノマーの例はジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、またはトリメチロールプロパントリアクリレート等である。

mは2~4の整数を表わす。

一般式〔I〕において(C)で表わされるモノマー単位は、共重合可能なエチレン性不飽和モノマーの単位であり、その例は、エチレン、プロピレン、ノブテン、イソブテン、ステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、アクリル酸、メタクリル酸、脂肪族酸のモノエチレン性不飽和エステル(例えば酢酸ビニル、酢酸アリル)、エチレン性不飽和のモノカルボン酸もしくはジカルボン酸のエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ノブチルアクリレート、ノブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタク

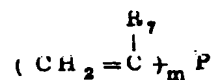
リレート、n-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、γ-エチルヘキシルアクリレート、モノエチレン性不飽和化合物(例えばアクリロニトリル)またはジエン類(例えばブタジエン、イソプレン)等である。(B)としては上記のモノマー単位を二種以上含んでもよい。

これらの例はR₂、R₃、R₄に記載したものと同一である。

R₆は水素原子または1~4個の炭素原子を有するアルキル基例えばメチル基、エチル基などを表わす。

一般式〔I〕において(B)で表わされるモノマー単位は下記一般式〔V〕で表わされるものが好ましい。

一般式〔V〕



R₇は水素原子あるいはメチル基、

Pはビニル基の連結基であり、例えばアミド(例えばスルホンアミド)、エステル(例えばスルホン酸エステル)、アルキレン(例えばメチレン、エチレン、トリメチレン)、アリーレン(例

リレート、n-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、γ-エチルヘキシルアクリレート、モノエチレン性不飽和化合物(例えばアクリロニトリル)またはジエン類(例えばブタジエン、イソプレン)等である。(B)としては上記のモノマー単位を二種以上含んでもよい。

本発明において用いられる塩基性ラテックスの特に好ましいものは(A)で表わされるモノマー単位については次のものである。

一般式〔II〕において

R₁は水素原子

R₂、R₃及びR₄はそれぞれ同一又は異種の1~3の炭素原子を有するアルキル基、及びヒドロキシ基を有するアルキル基(炭素数1~3)

R₂、R₃が連結し、窒素原子とともにピペリジン環が形成され、R₄が無置換の低級アルキル基(炭素数1~3)、ヒドロキシ基を有するアルキル基(炭素数1~3)、及びアラルキル基のものが特に好ましい。

一般式〔Ⅲ〕において

R_1 は水素原子又はメチル基

R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ同一又は異種の、
1～3個の炭素原子を有するアルキル基、及びヒ
ドロキシ基を有するアルキル基（炭素数1～3）、
 R_2 、 R_3 が連結し、窒素原子とともにピペリジ
ン環が形成され、 R_4 が無置換の低級アルキル基
（炭素数1～3）、ヒドロキシ基を有するアルキ
ル基（炭素数1～3）及びアラルキル基のもの、

Qは $-O-R'-$ 、 $-NH-R'-$ （ R' はエ
チレン、プロピレン）が特に好ましい、

一般式〔Ⅳ〕においては、

R_5 は1～4の炭素原子を有するアルキル基、
ヒドロキシ基を有するアルキル基（炭素数1～4）
及び7～9の炭素原子を有するアラルキル基、

R_6 は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

（Ⅱ）で表わされるモノマー単位については次
のものが好ましい。

ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタ
クリレート、プロピレングリコールジメタクリレ

ートである。

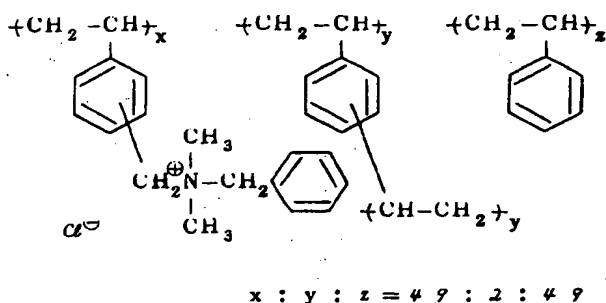
（Ⅲ）で表わされるモノマー単位についてはス
チレン、シクロヘキシルメタクリレート、メチル
メタクリレートなどが特に好ましい。

xは30ないし99モル％、yは1～8モル％、
zは10～80モル％がより好ましい。

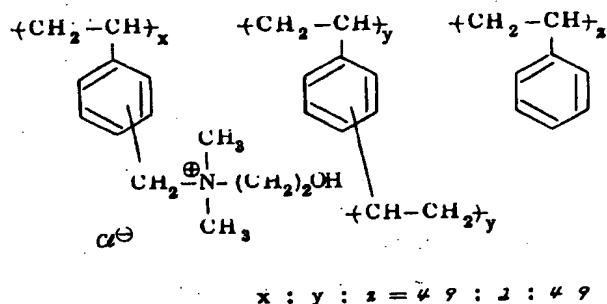
X^{\ominus} はハロゲンイオン（例えば塩素イオン）、
アルキル硫酸イオン（例えばエチル硫酸イオン）、
酢酸イオンが特に好ましい。

本発明において用いられる塩基性ラテックスポ
リマーの具体例を次に示すが、本発明に使用する
ポリマーはこれに限定されるものではない。（例
示したポリマーはそれぞれ下記の繰り返し単位を
下記の割合で含む）

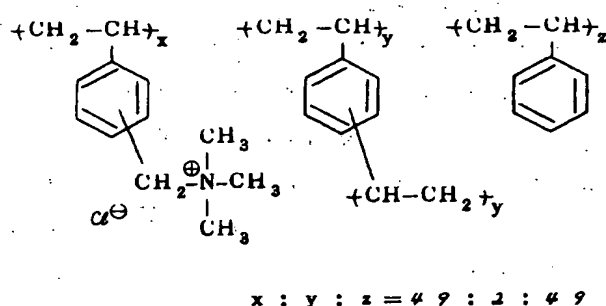
1)



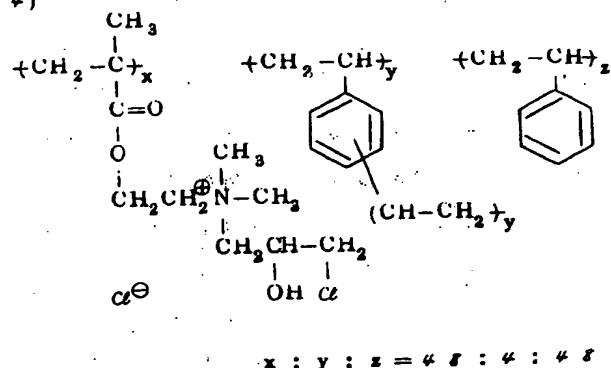
3)



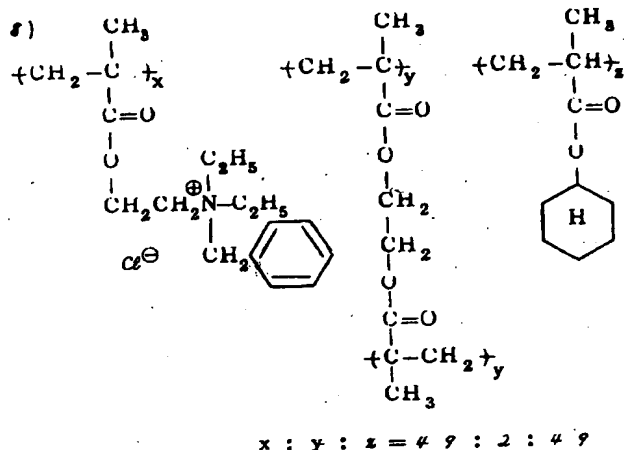
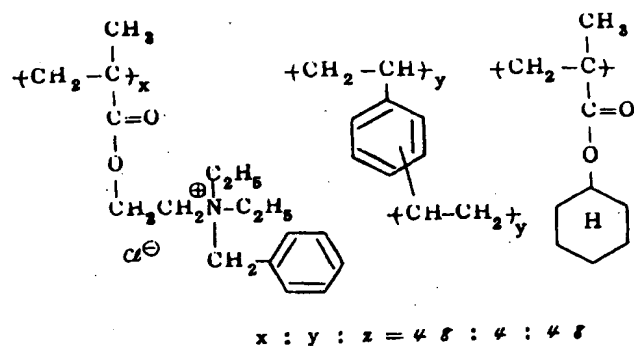
2)



4)



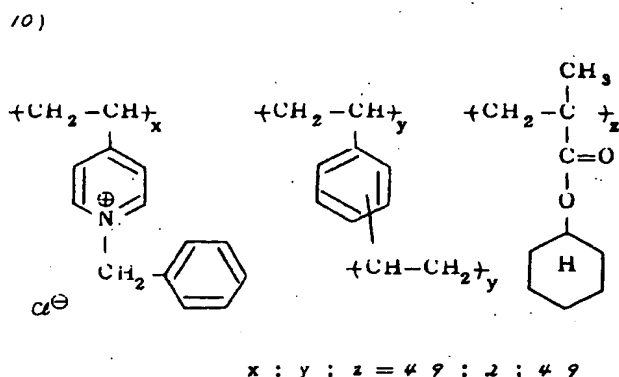
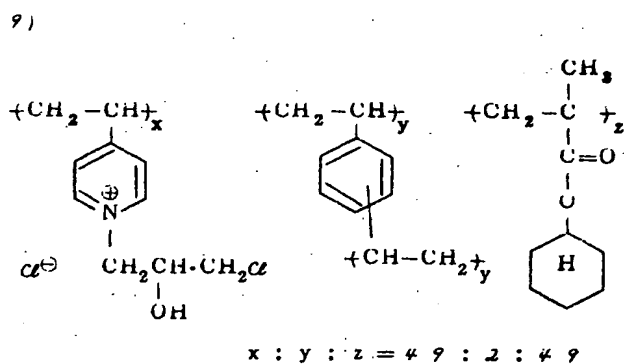
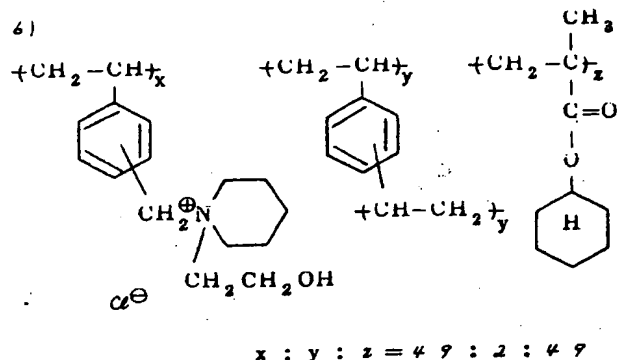
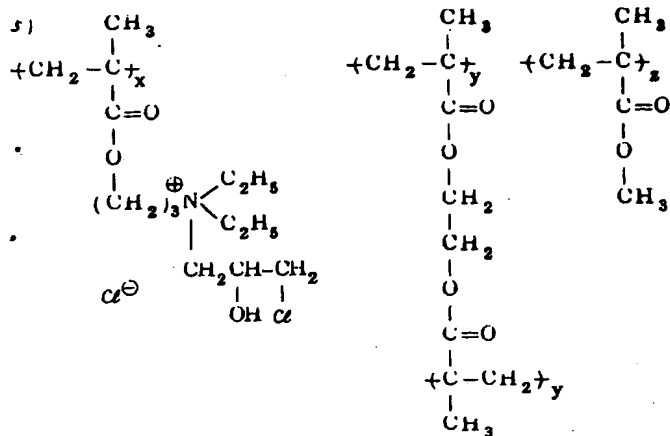
7)



本発明において用いる塩基性ラテックスポリマーは特開昭54-145529、同54-155835、同54-126027、同51-73440に示されているごとく、通常の乳化重合で合成できる。この乳化重合は一般にアニオン系の界面活性剤（例えばローム&ハウス社からトリトン770の名で市販されているもの）又はカチオン界面活性剤（例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、又はノニオン界面活性剤（例えばポリビニルアルコール）中から選ばれた少なくとも1つの界面活性剤及びラジカル開始剤（例えば過硫酸カリウムと亜硫酸水素カリウムとの併用）の存在下で行なわれる。

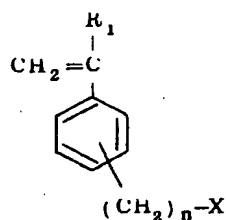
一般式(II)及び(III)で示されるモノマー単位を有するラテックスポリマーの合成は次の二つの合成法が可能である。

1つの方法は(B)及び(C)で示された少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する共重合可能なモノマー及び共重合可能なエチレン性不飽

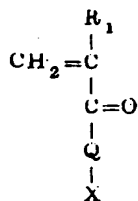


和モノマーと下記一般式〔Ⅱ'〕又は〔Ⅲ'〕で示した不飽和モノマー（但し、 R_1 、 X 、 n 、 Q 、 X は上記に示したものと同一）とで乳化重合した後、

一般式〔Ⅱ'〕



一般式〔Ⅲ'〕

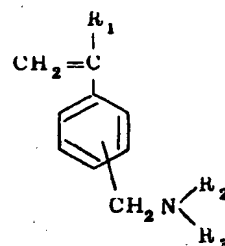


$R_2-N(R_3)-R_4$ の構造を有するアミン（但し、 R_2 、 R_3 、 R_4 は上記に記したものと同一）によつて四級化することにより合成できる。

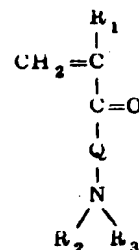
又、別の方法としては、（B）、及び（C）で示された共重合可能な不飽和モノマーと下記一般式〔Ⅱ''〕又は〔Ⅲ''〕で示した不飽和モノマー（但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 Q は上記に記したものと同一）とで乳化重合した後、 R_4-X （但し、

R_4 、 X は上記に記したものと同一）によつて四級化することにより合成できる。

一般式〔Ⅱ''〕

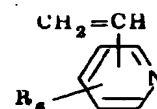


一般式〔Ⅲ''〕



一般式〔Ⅳ〕で示されたモノマー単位を有するラテックスポリマーは（B）及び（C）で示された共重合可能な不飽和モノマーと下記一般式〔Ⅳ'〕で示した不飽和モノマー（但し、 R_5 は上記に示したものと同一）とで乳化重合した後、 R_5-X （但し、 R_5 、 X は上記に示したものと同一）によつて四級化することにより合成できる。

一般式〔Ⅳ'〕



塩基性ラテックスポリマーは、内部添加、含浸、塗布などの方法により、紙、織布、不織布、プラスチックフィルム、木板、金属板、ガラス板などの支持体に含有せしめられる。塩基性ラテックスポリマーの含有量は支持体/㎡当り、0.1～20gが好ましい。0.5～5gが更に好ましい。

含有量は、ポリマーの種類及び組成、水性インクのインクジェット量、水性インク中の染料の種類及び量、支持体の種類及びポリマーの含有方法によつて異なるが、当事者により容量に決定しうる。

塩基性ラテックスポリマーを支持体に含有させる方法としては、パルフ分散液にポリマーを添加し、抄紙する内部添加法、紙、布などの吸収性支持体の空隙中にポリマーを吸収させる含浸法、支持体表面にポリマーの塗布層を形成する塗布法が採用される。塗布法が、塩基性ラテックスポリマーがより少量で耐水化効果を示し、鮮明な記録画像が得られるので最も適している。

塩基性ラテックスポリマーを含む塗布液は、エアナイフコーター、ブレードコーター、ペーコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ロールコーター、スプレーなどにより支持体に塗布される。

塩基性ラテックスポリマーに紙加工などで一般に使用されている顔料、水溶性高分子、本発明以外のラテックス、合成樹脂エマルジョン、湿潤剤、界面活性剤、染料、紫外線吸収剤、顔料分散剤、消泡剤、防霉剤、耐水化剤などを併用しても良い。

顔料としては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、合成ケイ酸塩、シリカ、珪ソウ土、ポリエチレン微粉末、ポリスチレン微粉末、尿素樹脂微粉末などが使用され、インク吸収性、べたつき防化性、白さ、平滑性などの性質を付与することができる。

水溶性高分子としては、酸化でんぷん、カチオンでんぷん、ゼラチン、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビ

ニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアミド-ポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂などが、インクの流れ出し防止、インクの吸収の調整、顔料の接着などの目的で用いられる。

スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体などのラテックス、エマルジョンは顔料の接着、インク吸収性の調整などの目的で用いられる。

インクジェット記録用のインクによる濡れ、吸水を良くするためにグリセリン、ポリエチレングリコールなどの湿潤剤、及び界面活性剤、青味付けのための染料、水性インク中の染料の耐光性を向上するための紫外線吸収剤、例えば置換-2-ヒドロキシ-フェニルベンゾトリアゾール〔商品名チヌビン (Tinuvin) 〕、ヒドロキシベンゾフェノン更に *tert*-ブチルヒドロキシアニソール、ブチル化ヒドロキシトルエン、2, 2'-*tert*-ブチルヒドロキノン、置換クロマノ

ール等の酸化防止剤、顔料を分散する為の分散剤、塗布液消泡のための消泡剤、防曇剤、主として水溶性高分子を架橋する耐水化剤などを目的に応じて添加してもよい。

本発明において用いられる水性インク中に含有する水溶性染料は分子内に少なくとも1個のスルホ基を有する染料であればよい。

例えば特開昭47-89534、特公昭54-16243、特公昭54-16244、特公昭54-16245、特開昭52-96105、特開昭52-146307、特開昭53-77706、特公昭54-21765、特開昭54-89811に開示の染料の他に下記の染料を用いることができる。

〔I〕 直接染料

C.I. Direct Yellow	27 (C.I. 13950)
C.I. Direct Yellow	28 (C.I. 19555)
C.I. Direct Yellow	33 (C.I. 29020)
C.I. Direct Yellow	39
C.I. Direct Yellow	58

C.I. Direct Yellow	86
C.I. Direct Yellow	100
C.I. Direct Red	63
" " "	75 (C.I. 25380)
" " "	79 (C.I. 29065)
" " "	80 (C.I. 33780)
" " "	83 (C.I. 29225)
" " "	99
" " "	220
" " "	224
C.I. Direct Violet	47 (C.I. 25410)
" " "	48 (C.I. 29125)
" " "	51 (C.I. 27905)
" " "	90
" " "	94
C.I. Direct Blue	1 (C.I. 24410)
" " "	8
" " "	71 (C.I. 34140)
" " "	76 (C.I. 24411)
" " "	78 (C.I. 34200)

C.I. Direct Blue	80
" " "	86 (C.I. 74180)
" " "	90
" " "	106 (C.I. 51300)
" " "	108 (C.I. 51320)
" " "	123 (C.I. 26705)
" " "	163 (C.I. 33560)
" " "	165
C.I. Direct Black	19 (C.I. 35255)
" " "	38 (C.I. 30235)
" " "	71 (C.I. 25040)
" " "	74 (C.I. 34180)
" " "	75 (C.I. 35870)
" " "	112
" " "	117

〔II〕 酸性染料

C.I. Acid Yellow	17 (C.I. 18965)
" " "	19
" " "	25 (C.I. 18835)
" " "	29 (C.I. 18900)

C.I. Acid Yellow	38 (C.I. 25135)
" " "	49
" " "	59
" " "	61
" " "	72
C.I. Acid Red	1 (C.I. 18050)
" " "	8 (C.I. 14900)
" " "	32 (C.I. 17065)
" " "	37 (C.I. 17045)
" " "	42 (C.I. 17070)
" " "	57
" " "	115 (C.I. 27200)
" " "	119
" " "	131
" " "	133 (C.I. 17995)
" " "	134 (C.I. 24810)
" " "	154 (C.I. 24800)
" " "	186 (C.I. 18810)
" " "	249 (C.I. 18134)
" " "	254

C.I. Acid Red	256
C.I. Acid Violet	11 (C.I. 17060)
" " "	34 (C.I. 61710, 61800)
" " "	73
C.I. Acid Blue	29 (C.I. 20460)
" " "	126
" " "	171
" " "	175
" " "	183
C.I. Acid Black	1 (C.I. 20470)
" " "	24 (C.I. 26370)
" " "	26 (C.I. 27070)
" " "	48 (C.I. 65005)
" " "	52 (C.I. 15711)
" " "	58
" " "	60
" " "	107
" " "	109
" " "	119

C.I. Acid Black 131

" " " 155

さらに、本発明に用いることの出来る水性インキ中には、湿潤剤、可溶化剤、界面活性剤等通常水性インキに用いることの出来る各種添加剤を含有せしめることが出来る。

本発明の利点は第1に高度に耐水性を有するインクジェット記録が容易に得られること、第2にインクジェット記録時にインクの流れ出しやにじみがないこと、第3に画像濃度が高く、解像度及びカラージェット印刷時において色再現性の良好なカラー画像が得られることである。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例-1

坪量100g/m²、コブサイズ度25g/m²の原紙の片面に、第1表に示す如きポリマーを5重量%、ゼラチンを5重量%、及び合成アルミニウムシリケート5重量%を含有する水懸液を乾燥固型分で7.5g/m²になるようにエアースプレーで塗布し、カレンダー掛けをして、イ

ンクジェット記録シート1～5を作成した。

かくして得られた記録シート1～5に、4個のインクジェットノズルを有する多色インクジェットプリンターでシアン、マゼンタ、イエロー及び黒色の4色の水性インクを噴射して、単色及び2～4色重ねの記録を行なった。

かくして記録された画像の耐水性及び画像濃度を測定し、第1表に示す結果を得た。

第 1 表

記録シート	ポリマー	測 定 結 果	
		画像の耐水性 ^{*1}	画像濃度 ^{*2}
1 (本発明)	本発明の化合物例-1)	優	1.98
2 (本発明)	、 -8)	優	1.93
3 (本発明)	、 -5)	優	1.94
4 (比較)	ジシアンジアミド縮合物 (三洋化成機製サンフィックス70)	良	1.85
5 (比較)	なし	不良	1.65

*1 インクジェット記録したシートを水浸して、直ぐに引き上げ乾燥する。

優：画像の流れ出し、にじみなし。画像の変化なし。

良：単色部で、画像の流れ出し、にじみが少しあり。3色部で流れ出し、にじみ大。

不良：画像の流れ出し大。画像の変化大。

*2 シアンインクのベタ部の濃度。

第1表から明らかな如く、本発明に係る記録シート1～3を用いると、画像耐水性は極めて優れていて水浸による画像の変化は全くなかった。

又、画像濃度に関しても本発明に係わる記録シートの場合は、比較に用いたものに比べて高い画像濃度を示した。

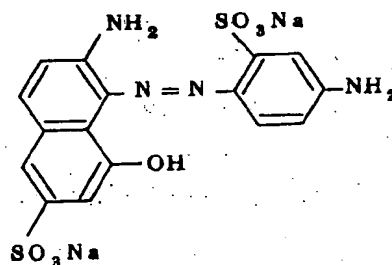
実施例-1において用いたシアン、マゼンタ、イエロー及び墨色の水性インキは以下の配合物を50～60℃に加熱しながら1時間攪拌した後、0.8μm径マイクロフィルターFMタイプ(富士写真フイルム製)による加圧ろ過をして得た。

—シアンインキ—

染料(銅フタロシアニンテトラ ; 2.4部
スルホン酸ナトリウム)
ジエチレングリコールモノブチ ; 0.5部
ルエーテル
N-メチル-2-ピロリドン ; 10.0部
N-ヒドロキシエチルラクタミド ; 5.0部
ノイゲンP(界面活性剤:第一 ; 0.1部
工業製薬機製)

水 ; 82.0部
—マゼンタインキ—
染料※ ; 1.6部
ジエチレングリコールモノエチ ; 0.5部
ルエーテル
N-メチル-2-ピロリドン ; 15.0部
ノイゲンP ; 0.3部
水 ; 82.6部

※



—イエローインキ—

染料(C.I. Acid Yellow 49) ; 2.8部
ジエチレングリコール ; 1.0部
2,2'-チオジエタノール ; 16.0部

ノイゲン P	: 0.2部
水	: 80.0部
— 藍色インキ —	
染料 (C. I. Acid Black 155)	: 3.5部
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	: 1.0部
N-メチル-2-ピロリドン	: 20.0部
2, 2'-チオジエタノール	: 20.0部
ノイゲン P	: 0.1部
水	: 55.4部

実施例-2

L B K P / 0.0部を戸水度 C S F 430αに叩解し、ポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂を0.2部添加し、坪量100g/m²の原紙を長網抄紙機で抄紙しインクジェット記録シート-6とした。

記録シート-6に、市販の媒染剤（三洋化成製サンフィックス70）を乾燥固型分で3g/m²含浸し、インクジェット記録シート-7とした。

さらに、記録シート-6に、本発明の化合物例

記録シート-9の布にポリエチレンイミンを5g/m²含浸し乾燥し、インクジェット記録シート-10とした。

記録シート-9の布に、本発明の化合物例(6)のラテックスポリマーを5g/m²含浸し、乾燥しインクジェット記録シート-11とした。

かくして得られたインクジェット記録シート-9〜11に実施例-1と同様に多色インクジェット記録を行なった。

これらのインクジェット記録した布を水洗すると、本発明による記録シート-11の布が全く染料の溶出がなく、水洗、乾燥後画像に変化がなかったのに対して、比較用の記録シート-10は、かなり染料が溶出し、水洗、乾燥後はかなり画像濃度が低くなった。さらに、比較用の記録シート-9は殆んど画像が消失した。

実施例-4

コロナ処理をした厚味100μのポリエステルフィルムに、塩基性ラテックスポリマーとして本発明の化合物例-2のラテックス5g、ゼラチン

(6)の塩基性ラテックスポリマーを乾燥固型分で3g/m²含浸し、インクジェット記録シート-8とした。

かくして得られたインクジェット記録シートを用いて、実施例-1と同様にして多色インクジェット記録を行ない第2表に示す結果を得た。

第2表

記録シート底	画像の耐水性	* 画像濃度	インクドットの直径(μ)
6 (比較)	不良	1.10	250
7 ()	良	1.18	170
8 (本発明)	優	1.26	150

* 3色重ね部の濃度

本発明による記録シート8は、水浸による画像の変化が全くなく、インクの拡散が少なく、画像濃度も高い。

実施例-3

市販の40番単糸の経糸、緯糸各々1インチ間70本のキャリコ布をインクジェット記録シート-9とした。

3g、ポリアミド-ポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂0.3g、炭酸カルシウム5gよりなる塗布液を乾燥固型分で片面5g/m²パーコーターで塗布、乾燥し、インクジェット記録シート-12を作成した。

塩基性ラテックスポリマーを使用しない以外は記録シート-12と同様にして、インクジェット記録シート-13を作成した。

このインクジェット記録シートを用い実施例-1と同様に多色インクジェット記録を行なった。結果を第3表に示す。本発明に係わる記録シート-12はインクジェット記録時のインクの流れ出しもなく、画像耐水性が良好で、水浸による変化は全くなかった。

第3表

記録シート底	画像の耐水性	*1 インクジェット時の流れ出し	*2 画像濃度
12 (本発明)	優	なし	1.50
13 (比較)	不良	あり	1.43

*1 2色及び3色重ね部でインクが流れ出す

現象。

※2 シアンインクのパタ部の濃度。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

(他ノ名)